

N° d'Enregistrement

au C.N.R.S.

A.O.2360

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES : Physiques

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

Maï DANG-NHU

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : Contribution à l'étude des bandes fondamentales
dégénérées des molécules tétraédriques XY_4

Soutenue le 27 Mai 1968 devant la Commission d'Examen

MM. J.P.MATHIEU Président

G.AMAT Examineurs

G.TARRAGO



LABORATOIRE DE SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

(Professeur G. AMAT)

Tour 13, 9, Quai Saint-Bernard, Paris 5^e

MÉTHODE D'ANALYSE DE LA BANDE ν_2 DES MOLÉCULES TÉTRAÉDRIQUES XY_4 (*)

Par

MAI DANG-NHU

RÉSUMÉ

Dans cet article, nous décrivons une méthode nouvelle pour l'interprétation de la bande ν_2 des molécules tétraédriques du type XY_4 . Cette méthode est fondée sur les règles de correspondance entre types de symétrie du groupe T_d et d'un de ses sous-groupes D_{2d} ; nous obtenons ainsi une formulation commode des niveaux d'énergie et des intensités relatives de la bande étudiée.

ABSTRACT

In this paper is described a new method appropriate for the treatment of the ν_2 band of tetrahedral molecules XY_4 . This method exploits the branching rules of the T_d group in one of its subgroups D_{2d} and leads to an easy formulation of the energy levels and the relative intensities for this band.

INTRODUCTION

Ce travail est une contribution à l'étude théorique de la bande fondamentale doublement dégénérée ν_2 des molécules tétraédriques XY_4 . Notons que cette bande, bien qu'interdite en première approximation en absorption dans l'infrarouge, est observée dans le cas de certaines molécules, le méthane en particulier,

par suite d'une interaction de Coriolis avec la bande triplement dégénérée ν_4 .

Pour étudier la bande ν_2 , J. Herranz et ses collaborateurs [1, 2] ont élaboré un formalisme qui consiste dans une première étape à écrire l'opérateur hamiltonien de vibration-rotation habituel [3, 4] en combinant

(*) Article principal recouvrant en partie la thèse de Doctorat d'État ès Sciences Physiques présentée à la Faculté des Sciences de Paris pour obtenir le grade de docteur ès Sciences.

Thèse soutenue le 27 mai 1968 devant la Commission d'examen : M. J.-P. MATHIEU, Président ; M. G. AMAT, Mme G. TARRAGO, Examineurs. Numéro d'enregistrement au C. N. R. S. : A. O. 2360.

certaines de ses termes de telle sorte que la matrice hamiltonienne réarrangée et limitée au second ordre d'approximation contienne des éléments matriciels non diagonaux ne dépendant que d'un paramètre. Ils diagonalisent ensuite cette matrice. En utilisant la base formée par les vecteurs propres obtenus, ils calculent la matrice représentant l'opérateur hamiltonien h_3^+ réarrangé, matrice dont les éléments matriciels non diagonaux ne dépendent que d'un deuxième paramètre. Finalement la contribution à l'énergie de ces éléments non diagonaux est obtenue par un calcul de perturbation. Les énergies ainsi corrigées sont utilisées pour l'interprétation de la bande ν_2 de $^{12}\text{CH}_4$ et de $^{12}\text{CD}_4$.

En fait, la méthode proposée par ces auteurs n'est applicable que pour les faibles valeurs des nombres quantiques rotationnels. Quand ceux-ci deviennent grands, la contribution à l'énergie des éléments matriciels non diagonaux ne peut plus être obtenue par un calcul de perturbation. De même, l'approximation avec laquelle les vecteurs propres sont obtenus par cette méthode de perturbation se révèle insuffisante dans un calcul précis des intensités.

Dans cet article, nous proposons pour l'étude de la bande ν_2 une méthode simple ⁽¹⁾ qui consiste tout

d'abord à étudier le problème à symétrie tétraédrique dans un sous-groupe D_{2d} : en choisissant des fonctions de base adaptées à la symétrie D_{2d} , on obtient la matrice hamiltonienne factorisée en sous-matrices appartenant aux types de symétrie A_1, B_1, A_2, B_2, E de D_{2d} . Par suite de la symétrie réelle du problème qui est tétraédrique, certaines des valeurs propres des sous-matrices précédentes sont confondues. On montre alors, en utilisant la table de corrélation entre le groupe T_d et son sous-groupe D_{2d} , qu'il est possible d'obtenir tous les niveaux d'énergie distincts de la molécule — pour les deux états vibrationnels impliqués dans la transition ν_2 — en diagonalisant seulement les sous-matrices A_1, B_1, A_2 et B_2 . On détermine également pour ces niveaux d'énergie leur type de symétrie dans T_d .

Cet article comprend deux parties :

— La première partie est consacrée essentiellement au calcul complet jusqu'au troisième ordre d'approximation des niveaux d'énergie de vibration-rotation correspondant à la bande ν_2 ; ce calcul est effectué à l'aide du formalisme développé par G. Amat, H. H. Nielsen et M. Goldsmith [8, 9, 10, 11].

— Dans la seconde partie, nous effectuons le calcul complet des intensités des raies rotationnelles dans cette bande.

PREMIÈRE PARTIE

CALCUL DE L'ÉNERGIE DES NIVEAUX DE VIBRATION-ROTATION IMPLIQUÉS DANS LA TRANSITION ν_2

1° Symétrie et orientation des coordonnées normales

Rappelons brièvement certaines propriétés de symétrie relative à la molécule XY_4 . La figure 1 représente la configuration d'équilibre de cette molécule : les quatre atomes Y occupent les sommets d'un tétraèdre régulier dont l'atome X est le centre. Le groupe de recouvrement de la configuration d'équilibre de la molécule est le groupe de recouvrement T_d du tétraèdre.

La molécule XY_4 possède quatre vibrations normales : une vibration non dégénérée ν_1 appartenant au type de symétrie A_1 , une vibration doublement dégénérée ν_2 appartenant au type de symétrie E et deux vibrations

triplement dégénérées ν_3 et ν_4 appartenant au type de symétrie F_2 . On désigne les coordonnées normales sans dimension décrivant les vibrations précédentes, respectivement par $q_1, q_{2\sigma}$ ($\sigma = 1, 2$), $q_{3\sigma}$ et $q_{4\sigma}$ ($\sigma = 1, 2, 3$). Toutes ces coordonnées ont été calculées par J. Moret-Bailly [12].

Les coordonnées $q_{3\sigma}$ et $q_{4\sigma}$ se transforment comme les composantes d'un vecteur polaire repéré à l'aide du trièdre de référence $Oxyz$ (voir fig. 1). Pour tenir compte de cette orientation, nous désignerons dans la suite les composantes des deux vibrations triplement

⁽¹⁾ Notons que la réduction dans le groupe T_d des tenseurs irréductibles du groupe complet des rotations, qu'a utilisée J. Moret-Bailly [4, 5, 6, 7] pour l'étude des bandes triplement dégénérées ν_3 et ν_4 , n'est nullement adaptée

à celle de ν_2 . En effet, les fonctions d'onde vibrationnelles relatives à l'état vibrationnel supérieur de ν_2 ne sont pas des composantes de tenseurs sphériques irréductibles.

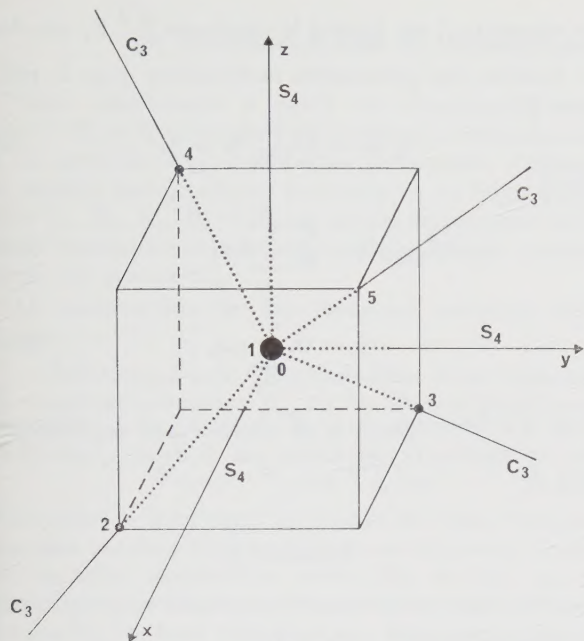


FIG. 1.

dégénérées respectivement par q_{3x}, q_{3y}, q_{3z} et q_{4x}, q_{4y}, q_{4z} .

L'orientation des coordonnées $(^1) q_{21}, q_{22}$ est plus délicate. En effet, ces coordonnées dépendent [12] d'un paramètre angulaire arbitraire ε_x et leur orientation est liée à la valeur de ce paramètre. Nous avons déterminé la valeur de ε_x de telle façon que les coordonnées q_{21} et q_{22} appartiennent respectivement aux types de symétrie A_1 et B_1 quand la molécule, repérée à l'aide du système de référence défini dans la figure 1, est étudiée dans le sous-groupe D_{2d} ; ainsi :

2° Hamiltonien de vibration-rotation

L'hamiltonien de vibration-rotation que nous avons utilisé pour le calcul des niveaux impliqués dans v_2 a été obtenu (à partir de l'hamiltonien général deux fois transformé $H^\dagger$ développé jusqu'au quatrième ordre d'approximation par G. Amat, H. H. Nielsen et M. Goldsmith [8, 9, 10, 11]) au terme des trois étapes suivantes :

¹⁰ Nous avons négligé tous les termes du quatrième ordre à l'exception du terme qui traduit la variation des constantes de distorsion centrifuge avec l'état vibrationnel. Notons que ce terme a dû être introduit par J. Herranz [2] pour rendre compte des effets de structure fine observés expérimentalement.

(¹) Pour la définition de l'orientation voir référence [13].

(2) On vérifie aisément que les coordonnées e, f , utilisées par K. T. Hecht [3] sont alors respectivement égales à $-q_{22}, q_{21}$:

$$(e, f) = (-q_{22}, q_{21})$$

$$\varepsilon_x = \frac{2\pi}{3} + k\pi.$$

Les axes Ox et Oy étant, comme Oz , des axes impropres d'ordre 4, il existe en fait pour les molécules XY_4 , trois sous-groupes D_{2d} isomorphes.

En définitive, les composantes q_{21} et q_{22} utilisées dans la suite de ce travail correspondent à la valeur suivante ⁽²⁾ de ε_x :

$$\varepsilon_x = \frac{2\pi}{3}.$$

Il résulte de ce choix que les expressions des constantes moléculaires calculées par J. Moret-Bailly [12] prennent les formes particulières indiquées dans l'Appendice B de la référence [15]. Ainsi le potentiel cubique V_3 s'écrit :

$$\begin{aligned} V_3 = & k_{111}q_1^3 + \frac{3}{2}k_{1uu}q_1(q_{21}^2 + q_{22}^2) + k_{133}q_1 \left(\sum_{\alpha=x,y,z} q_{3\alpha}^2 \right) \\ & + k_{134}q_1 \left(\sum_{\alpha} q_{3\alpha}q_{4\alpha} \right) + k_{144}q_1 \left(\sum_{\alpha} q_{4\alpha}^2 \right) \\ & + \frac{1}{4}k_{uuu}(q_{21}^3 - 3q_{21}q_{22}^2) + \frac{\sqrt{3}}{2}k_{u33} \left[\frac{q_{21}}{\sqrt{3}}(-q_{3x}^2 - q_{3y}^2 + 2q_{3z}^2) \right. \\ & + q_{22}(q_{3x}^2 - q_{3y}^2) + \frac{\sqrt{3}}{2}k_{u34} \left[\frac{q_{21}}{\sqrt{3}}(-q_{3x}q_{4x} - q_{3y}q_{4y} \right. \\ & + 2q_{3z}q_{4z}) + q_{22}(q_{3x}q_{4y} - q_{3y}q_{4y})] \\ & + \frac{\sqrt{3}}{2}k_{u44} \left[\frac{q_{21}}{\sqrt{3}}(-q_{4x}^2 - q_{4y}^2 + q_{4z}^2) + q_{22}(q_{4x}^2 - q_{4y}^2) \right] \\ & + k_{333}q_{3x}q_{3y}q_{3z} + k_{334}(q_{3x}q_{3y}q_{4z} + q_{3y}q_{3z}q_{4x} \\ & + q_{3x}q_{3z}q_{4y}) + k_{344}(q_{3x}q_{4y}q_{4z} + q_{3y}q_{4x}q_{4z} \\ & + q_{3z}q_{4x}q_{4y}) + k_{444}q_{4x}q_{4y}q_{4z}. \end{aligned}$$

²⁰ Nous avons éliminé tous les termes qui ne contribuent pas à l'énergie pour les états vibrationnels qui nous intéressent ici. L'hamiltonien ainsi obtenu peut s'écrire :

$$h^{\Delta} = h_0 + h_2^{\Delta} + h_3^{\Delta} + h_4^{\Delta}. \quad (1)$$

La matrice h^A est diagonale par rapport à l'ensemble des nombres quantiques $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ et J .

3° Enfin, nous avons réarrangé les termes de chaque opérateur h_n^Δ de façon à distinguer une partie, notée $h_{n \text{ diag.}}^\Delta$, totalement diagonale par rapport à l'ensemble

Pour les coordonnées q_{2a} , q_{2b} utilisées par J. Herranz [14], on a :

$$(q_{2a}, q_{2b}) = (q_{21}, -q_{22}),$$

des nombres quantiques vibrationnels et rotationnels et une partie, notée hcS_n , qui comporte des éléments matriciels non diagonaux par rapport aux nombres quantiques secondaires qui seront définis dans le paragraphe suivant.

On a ainsi ⁽¹⁾ pour les différents termes du développement (1) :

$$h_0^\Delta/hc = h_0^\Delta/\text{diag.}/hc = B_e P^2/\hbar^2 + \frac{1}{2} \sum_{s=1}^4 \omega_s \rho_s \quad (2)$$

avec :

$$\rho_1 = q_1^2 + p_1^2/\hbar^2 \quad (2.a)$$

$$\rho_2 = q_{21}^2 + p_{21}^2/\hbar^2 + q_{22}^2 + p_{22}^2/\hbar^2 \quad (2.b)$$

$$\rho_3 = q_{3x}^2 + p_{3x}^2/\hbar^2 + q_{3y}^2 + p_{3y}^2/\hbar^2 + q_{3z}^2 + p_{3z}^2/\hbar^2 \quad (2.c)$$

$$\rho_4 = q_{4x}^2 + p_{4x}^2/\hbar^2 + q_{4y}^2 + p_{4y}^2/\hbar^2 + q_{4z}^2 + p_{4z}^2/\hbar^2 \quad (2.d)$$

B_e et ω_s étant respectivement la constante d'inertie à l'équilibre et le nombre d'ondes de l'oscillateur harmonique ν .

$$h_2^\Delta/hc = h_2^\Delta/\text{diag.}/hc + S_2 \quad (3)$$

avec :

$$h_2^\Delta/\text{diag.}/hc = \frac{1}{4} \sum_{\substack{s,s'=1 \\ s \leq s'}}^4 x_{ss'} \rho_s \rho_{s'} + \frac{1}{2} \frac{P^2}{\hbar^2} \sum_{s=1}^4 y_s \rho_s + g_{22}(q_{21}p_{22}/\hbar - q_{22}p_{21}/\hbar)^2 + \delta P^2/\hbar^2 - dP^4/\hbar^4 \quad (3.a)$$

$$S_2 = z_2 O_\zeta + e O_\eta \quad (3.b)$$

$$O_\zeta = -\frac{1}{2\hbar^2} (q_{21}^2 + p_{21}^2/\hbar^2 - q_{22}^2 - p_{22}^2/\hbar^2) (-P_x^2 - P_y^2 + 2P_z^2) + \frac{\sqrt{3}}{\hbar^2} (q_{21}q_{22} + p_{21}p_{22}/\hbar^2) (P_x^2 - P_y^2) \quad (3.c)$$

$$O_\eta = \frac{8}{\hbar^4} (P_x^4 + P_y^4 + P_z^4 - \frac{3}{5} P^4 + \hbar^2 \frac{P^2}{5}) \quad (3.d)$$

Les constantes x_{ss} , $x_{ss'}$, g_{22} , y_1 , y_3 , y_4 ont été calculées en fonction des paramètres moléculaires par K. T. Hecht [3]. Ces constantes sont notées par cet auteur respectivement X_{ss} , $X_{ss'}$, G_{22} , Y_1 , Y_3 , Y_4 . Les expressions des constantes y_2 , z_2 , δ , d et e en fonction des paramètres moléculaires sont données dans le tableau I.

$$h_3^\Delta/hc = S_3 = f_2 O_\phi \quad (4)$$

avec :

$$O_\phi = \frac{2}{3\hbar^3} (q_{21}p_{22}/\hbar - q_{22}p_{21}/\hbar) (P_x P_y P_z + P_x P_z P_y + P_y P_z P_x + P_y P_x P_z + P_z P_x P_y + P_z P_y P_x). \quad (4.a)$$

La constante f_2 est égale à la constante $\frac{\sqrt{3}}{2} F_2$ calculée en fonction des paramètres moléculaires dans la référence [3]

$$h_4^\Delta/hc = h_4^\Delta/\text{diag.}/hc + S_4 \quad (5)$$

avec :

$$h_4^\Delta/\text{diag.}/hc = \frac{P^4}{\hbar^4} \sum_{s=1}^4 b_s \rho_s \quad (5.a)$$

$$S_4 = O_\eta \sum_{s=1}^4 c_s \rho_s. \quad (5.b)$$

Dans les formules (5.a) et (5.b), b_s et c_s désignent des constantes, O_η est donné par (3.d) et ρ_s par (2.a) à (2.d).

TABLEAU I

$$\begin{aligned} y_2 &= 2\sqrt{3}(B_e/\omega_1)^{3/2} k_{1uu} + (B_e^2/\omega_2) \\ &\quad [(3\omega_2^2 + \omega_3^2)(\omega_2^2 - \omega_3^2)^{-1} \cos^2 \beta + (3\omega_2^2 + \omega_4^2)(\omega_2^2 - \omega_4^2)^{-1} \sin^2 \beta + 1] \\ z_2 &= (\sqrt{3}/2\sqrt{2})(B_e/\omega_2)^{3/2} k_{uuu} + (B_e^2/2\omega_2) \\ &\quad [(3\omega_2^2 + \omega_3^2)(\omega_2^2 - \omega_3^2)^{-1} \cos^2 \beta + (3\omega_2^2 + \omega_4^2)(\omega_2^2 - \omega_4^2)^{-1} \sin^2 \beta - 1] \\ \delta &= (B_e^3/5)(2\omega_2^{-2} + 3\omega_3^{-2} \cos^2 \beta + 3\omega_4^{-2} \sin^2 \beta) \\ d &= (8B_e^3/30)(10\omega_1^{-2} + 2\omega_2^{-2} + 3\omega_3^{-2} \cos^2 \beta + 3\omega_4^{-2} \sin^2 \beta) \\ e &= -(B_e^3/4)(\omega_2^{-2} - \omega_3^{-2} \cos^2 \beta - \omega_4^{-2} \sin^2 \beta) \end{aligned}$$

où β (identique au γ de J. MORET-BAILLY) a été défini dans la référence [12].

En regroupant les termes d'ordre différent dans le développement (1), on peut écrire :

$$h^\Delta/hc = h^\Delta/\text{diag.}/hc + S \quad (6)$$

avec :

$$\begin{aligned} h^\Delta/\text{diag.}/hc &= h_0^\Delta/hc + h_2^\Delta/\text{diag.}/hc + h_4^\Delta/\text{diag.}/hc \\ &= \frac{1}{2} \sum_s \omega_s \rho_s + \frac{1}{4} \sum_{s,s'} x_{ss'} \rho_s \rho_{s'} + g_{22}(q_{21}p_{22}/\hbar - q_{22}p_{21}/\hbar)^2 \\ &\quad + (P^2/\hbar^2) (B_e + \delta + \frac{1}{2} \sum_s y_s \rho_s) - (P^4/\hbar^4) (d - \sum_s b_s \rho_s) \end{aligned} \quad (6.a)$$

$$S = S_2 + S_3 + S_4 = z_2 O_\zeta + f_2 O_\phi + (e + \sum_s c_s \rho_s) O_\eta. \quad (6.b)$$

⁽¹⁾ L'hamiltonien qui suit est conforme à l'expression de H^+ calculé jusqu'au troisième ordre d'approximation par K. T. Hecht [3].

3° Fonctions d'onde de vibration-rotation d'ordre zéro adaptées à la symétrie D_{2d}

Nous construisons à partir des fonctions d'ordre zéro ⁽¹⁾ Ψ_0 de h_0 un système de fonctions de base adaptées à la symétrie D_{2d}, c'est-à-dire permettant d'obtenir la matrice hamiltonienne factorisée en six blocs matriciels A₁, B₁, A₂, B₂ et E (ce dernier intervenant deux fois) correspondant aux cinq représentations irréductibles du groupe D_{2d}.

La construction de ces fonctions comporte trois étapes :

— Fonctions d'onde vibrationnelles. Il est commode de remplacer la fonction $\Psi_{v_2 l_2}$ de l'oscillateur doublement dégénéré par une fonction de la forme :

$$\Psi_{v_2 l_2} = \Psi_{v_2 1}(q_{21}) \Psi_{v_2 2}(q_{22}) \quad (8)$$

dans laquelle intervient un produit de deux fonctions associées chacune à un oscillateur non dégénéré. L'intérêt de cette modification réside dans le fait que la vibration v_2 se décompose formellement dans le sous-groupe D_{2d} en deux vibrations non dégénérées. Compte tenu de l'orientation des coordonnées q_{21} et q_{22} définies dans le premier paragraphe, on montre que Ψ_{00} et Ψ_{10} appartiennent au type A₁ de D_{2d} et que Ψ_{01} appartient à B₁ de D_{2d}.

Les fonctions d'onde vibrationnelles totales Ψ_v décrivant les deux états impliqués dans la transition v_2 seront notées :

$$\Psi_v = \Psi_{v_2[v_{21}v_{22}]} \dots$$

Dans cette notation,

$v_2 = v_{21} + v_{22} = 1$ où 0 est le nombre quantique vibrationnel principal relatif à la vibration v_2 ,

$[v_{21}v_{22}]$ désigne le nombre quantique vibrationnel secondaire pour lequel on peut utiliser indifféremment v_{21} ou v_{22} ; v_1, v_3, v_4 qui restent nuls dans les deux états considérés sont omis pour alléger l'écriture.

La fonction Ψ_v a le même type de symétrie que (8). Il en résulte que la fonction $\Psi_{0[00]}$ relative à l'état fondamental appartient à A₁ et que les fonctions $\Psi_{1[10]}$ et $\Psi_{1[01]}$ relatives à l'état excité appartiennent respectivement à A₁ et B₁ de D_{2d}.

— Fonctions d'onde rotationnelles. A partir des fonctions propres $\Psi_{J K M}$ du rotateur rigide nous formons les combinaisons linéaires suivantes :

pour $K \neq 0$

$$\begin{aligned} \Psi_{J|K|+M} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{J|K|M} + (-1)^K \Psi_{J-|K|M}] \\ \Psi_{J|K|-M} &= \frac{1}{i\sqrt{2}} [\Psi_{J|K|M} - (-1)^K \Psi_{J-|K|M}] \end{aligned} \quad (9)$$

et pour $K = 0$

$$\Psi_{J|0|+M} = \Psi_{J|0|M}$$

On remplace ainsi le nombre quantique K par $|K|^\varepsilon$. Pour une valeur donnée de J, $|K|^\varepsilon$ peut être égal à :

$$\begin{aligned} |K|^+ &= 0^+, 1^+, \dots, J^+ \\ |K|^- &= 1^-, \dots, J^- \quad (0^- \text{ n'existe pas}). \end{aligned} \quad (10)$$

A partir des résultats obtenus par G. Tarrago [16] on peut déterminer les types de symétrie dans D_{2d} des fonctions $\Psi_{J|K|^\varepsilon M}$ selon les valeurs de J, $|K|^\varepsilon$ et ε . On montre ainsi que pour $|K|^\varepsilon = 4p$, p étant un entier non négatif, les fonctions $\Psi_{J|K|^\varepsilon M}$ sont du type A, pour $|K|^\varepsilon = 2(2p+1)$ elles sont du type B et pour $K=2p+1$ elles sont du type E. Le type de symétrie complet de ces fonctions est donné en fonction de la parité de J et de ε dans le tableau II.

TABLEAU II

Types de symétrie dans D_{2d}
des fonctions d'onde rotationnelles

	J pair		J impair	
$ K ^\varepsilon$	$\Psi_{J K +M}$	$\Psi_{J K -M}$	$\Psi_{J K +M}$	$\Psi_{J K -M}$
$4p$	A ₁ ($p \geq 0$)	A ₂ ($p > 0$)	A ₂ ($p \geq 0$)	A ₁ ($p > 0$)
$2(2p+1)$	B ₁ ($p \geq 0$)	B ₂ ($p \geq 0$)	B ₂ ($p \geq 0$)	B ₁ ($p \geq 0$)
$2p+1$	E			

— Fonctions d'onde de vibration-rotation. Les fonctions d'onde de vibration-rotation d'ordre zéro adaptées à la symétrie D_{2d} sont de la forme

$$\Psi_{0(v_2 J [v_{21} v_{22}] | K |^\varepsilon M)} = \Psi_{v_2 [v_{21} v_{22}]} \Psi_{J|K|^\varepsilon M} \quad (11)$$

$$\Psi_v = \Psi_{v_1} \Psi_{v_2 l_2} \Psi_{v_3 l_3 m_3} \Psi_{v_4 l_4 m_4} \quad (7.b)$$

désigne le produit des fonctions vibrationnelles associées aux oscillateurs harmoniques.

En fait, nous nous limiterons dans ce qui suit aux fonctions d'ordre zéro Ψ_0 pour lesquelles $v_1 = 0$, $v_2 = 0$ ou 1, $l_2 = 0$ ou ± 1 , $v_2 = l_2 = m_3 = v_4 = l_4 = m_4 = 0$.

⁽¹⁾ Les fonctions propres Ψ_0 de l'hamiltonien d'ordre zéro h_0 sont de la forme :

$$\Psi_0 = \Psi_R \Psi_v \quad (7)$$

dans laquelle :

$$\Psi_R = \Psi_{J K M} \quad (7.a)$$

est une fonction propre du rotateur rigide et :

Les types de symétrie dans D_{2d} des fonctions $\Psi_{v_3 [v_{21}v_{22}]}$ et des fonctions $\psi_{J|K|\varepsilon_M}$ ayant été déterminés, il suffit

TABLEAU III

Types de symétrie dans le sous-groupe D_{2d}
des fonctions $\Psi_{0(v_2J[v_{21}v_{22}]|K|\varepsilon_M)}$.

a) $v_2 = 1$

	J pair	J impair
A ₁	$\Psi_{1[10]} \psi_J 4p ^{+M}$ $\Psi_{1[01]} \psi_J 2(2p+1) ^{+M}$	$\Psi_{1[01]} \psi_J 2(2p+1) ^{-M}$ $\Psi_{1[10]} \psi_J 4p ^{-M}$ $p \neq 0$
B ₁	$\Psi_{1[01]} \psi_J 4p ^{+M}$ $\Psi_{1[10]} \psi_J 2(2p+1) ^{+M}$	$\Psi_{1[10]} \psi_J 2(2p+1) ^{-M}$ $\Psi_{1[01]} \psi_J 4p ^{-M}$ $p \neq 0$
A ₂	$\Psi_{1[01]} \psi_J 2(2p+1) ^{-M}$ $\Psi_{1[10]} \psi_J 4p ^{-M}$ $p \neq 0$	$\Psi_{1[10]} \psi_J 4p ^{+M}$ $\Psi_{1[01]} \psi_J 2(2p+1) ^{+M}$
B ₂	$\Psi_{1[10]} \psi_J 2(2p+1) ^{-M}$ $\Psi_{1[01]} \psi_J 4p ^{-M}$ $p \neq 0$	$\Psi_{1[01]} \psi_J 4p ^{+M}$ $\Psi_{1[10]} \psi_J 2(2p+1) ^{+M}$

b)

 $v_2 = 0$

	J pair	J impair
A ₁	$\Psi_{0[00]} \psi_J 4p ^{+M}$	$\Psi_{0[00]} \psi_J 4p ^{-M}$ $p \neq 0$
B ₁	$\Psi_{0[00]} \psi_J 2(2p+1) ^{+M}$	$\Psi_{0[00]} \psi_J 2(2p+1) ^{-M}$
A ₂	$\Psi_{0[00]} \psi_J 4p ^{-M}$ $p \neq 0$	$\Psi_{0[00]} \psi_J 4p ^{+M}$
B ₂	$\Psi_{0[00]} \psi_J 2(2p+1) ^{-M}$	$\Psi_{0[00]} \psi_J 2(2p+1) ^{+M}$

d'effectuer les produits de Kronecker des bases de D_{2d} pour obtenir les types de symétrie dans D_{2d} des fonctions (11).

Les fonctions correspondant aux valeurs impaires de $|K|$ sont toujours du type E de D_{2d} .

Les fonctions qui correspondent aux valeurs paires de $|K|$ appartiennent à l'un des types A₁, B₁, A₂, B₂ comme le montre le tableau III. La partie a) de ce tableau est relative à l'état vibrationnel $v_1 = v_3 = v_4 = 0$, $v_2 = 1$ et la partie b) à l'état vibrationnel $v_1 = v_3 = v_4 = v_2 = 0$.

4° Utilisation des fonctions d'onde de vibration-rotation d'ordre zéro pour l'étude du problème à symétrie tétraédrique

Les fonctions (11) nous permettent d'obtenir la matrice hamiltonienne h^Δ de l'opérateur h^Δ défini par (6) factorisée en sous-matrices appartenant aux types de symétrie A₁, B₁, A₂, B₂, E de D_{2d} . Par suite de la symétrie réelle de notre problème qui est tétraédrique, certaines des valeurs propres de ces sous-matrices sont confondues, c'est-à-dire dégénérées et nous allons montrer, en utilisant les règles de correspondance entre D_{2d} et T_d indiquées dans le tableau IV, qu'il est possible d'obtenir toutes les valeurs propres distinctes de h^Δ en diagonalisant seulement les sous-matrices A₁, B₁, A₂, B₂.

TABLEAU IV

T_d	D_{2d}
A ₁	A ₁
A ₂	B ₁
E	A ₁ + B ₁
F ₁	A ₂ + E
F ₂	B ₂ + E

Considérons tout d'abord une base de la représentation irréductible tridimensionnelle F₁ de T_d . Nous

désignons cette base par le symbole (F_{1x}, F_{1y}, F_{1z}). Compte tenu du choix (voir fig. 1) du système xyz pour l'étude dans le sous-groupe D_{2d} , F_{1z} forme une base de la représentation unidimensionnelle A₂ de D_{2d} alors que F_{1x} et F_{1y} forment une base doublement dégénérée de D_{2d} . De plus, la correspondance ainsi établie entre A₂ de D_{2d} et F_{1z} de T_d est biunivoque. Il en résulte que pour obtenir les niveaux d'énergie du type F₁ qui sont triplement dégénérés, il suffit de diagonaliser la sous-matrice hamiltonienne écrite à l'aide des fonctions $\Psi_{0(\dots|K|\varepsilon\dots)}$ appartenant au type A₂ de D_{2d} (Pour simplifier l'écriture, nous désignons par $\Psi_{0(\dots|K|\varepsilon\dots)}$ les fonctions de vibration-rotation d'ordre zéro données par la formule (11)).

Par des considérations analogues, on montre qu'à la composante F_{2z} d'une base (F_{2x}, F_{2y}, F_{2z}) du type F₂ correspond biunivoquement une base du type B₂ dans D_{2d} . Pour obtenir les niveaux d'énergie du type F₂, il suffit donc de diagonaliser la sous-matrice hamiltonienne écrite à l'aide des fonctions $\Psi_{0(\dots|K|\varepsilon\dots)}$ appartenant au type B₂ de D_{2d} .

La détermination des niveaux d'énergie appartenant aux types de symétrie A₁, A₂ et E de T_d est plus délicate.

On montre toutefois qu'il est possible d'obtenir ces niveaux en utilisant seulement les sous-matrices hamil-

toniennes calculées à partir des fonctions $\Psi_{0(\dots|K|\varepsilon\dots)}$ du type A_1 et du type B_1 de D_{2d} . On peut vérifier à partir des tableaux III et IV qu'une fonction du type A_1 dans le sous-groupe D_{2d} se transforme dans T_d soit comme une base A_1 soit comme $(^1)$ la composante E_1 d'une base E . De même, une fonction du type B_1 de D_{2d} se transforme dans T_d soit comme une base du type A_2 , soit comme la composante E_2 d'une base E . Par conséquent, la condition pour qu'il y ait un niveau d'énergie du type E de T_d est qu'il existe dans D_{2d} un niveau A_1 égal à un niveau B_1 . Théoriquement, cette condition n'est pas suffisante : *a priori*, un niveau A_1 dans D_{2d} peut être accidentellement égal à un niveau B_1 sans qu'il existe un niveau E dans T_d . En pratique, la condition énoncée ci-dessus est quasi suffisante en raison de la précision élevée avec laquelle nous calculerons les niveaux d'énergie. S'il subsiste un doute, le nombre bien déterminé de niveaux prévu par la théorie des groupes, puis l'étude des intensités permettront d'affirmer définitivement s'il s'agit ou non d'un niveau E de T_d .

Une fois les niveaux du type E déterminés, la détermination

TABLEAU V

A_1	$\longrightarrow$	A_1
	$\longrightarrow$	E (composante E_1)
B_1	$\longrightarrow$	A_2
	$\longrightarrow$	E (composante E_2)
A_2	$\longrightarrow$	F_1 (composante F_{12})
B_2	$\longrightarrow$	F_2 (composante F_{22})

des niveaux du type A_1 et du type A_2 de T_d se fait sans aucune ambiguïté.

Ces résultats sont indiqués schématiquement dans le tableau V. D'après ce tableau, on voit que pour calculer les niveaux d'énergie, il suffit d'utiliser parmi les fonctions $\Psi_{0(\dots|K|\varepsilon\dots)}$ celles qui appartiennent à A_1 , B_1 , A_2 et B_2 de D_{2d} . Ces fonctions, qui correspondent aux valeurs paires de $|K|$ sont celles dont les types de symétrie sont indiqués dans le tableau III.

5° Expression des niveaux d'énergie pour les états $\nu_2 = 1$ et $\nu_2 = 0$

En utilisant comme bases les fonctions (11), on écrit la matrice de l'hamiltonien $\frac{h\Delta}{hc}$ défini par (6). Cette matrice est la somme :

— d'une matrice totalement diagonale dont les éléments matriciels notés $W_{\nu_2 J}$ sont identiques pour une valeur donnée de J ,

— et d'une matrice, notée $S_{(\nu_2 J)}$ qui comporte des éléments matriciels diagonaux et non diagonaux par rapport aux nombres quantiques secondaires $|K|$, ε et $[\nu_{21}\nu_{22}]$.

Notons que ces matrices sont écrites pour une valeur donnée de M et que leurs éléments matriciels ne dépendent pas de M .

Pour obtenir toutes les valeurs propres distinctes de la matrice de S , il suffit d'en considérer, en raison des résultats du paragraphe précédent, seulement la partie écrite à l'aide des fonctions $\Psi_{0(\nu_2 J[\nu_{21}\nu_{22}][K|\varepsilon M])}$ figurant dans le tableau III (fonctions associées aux valeurs paires de $|K|$). Pour ne pas introduire un nouveau symbole, nous continuerons de noter $S_{(\nu_2 J)}$ cette partie qui comporte au plus quatre blocs matriciels appartenant aux types de symétrie A_1 , B_1 , A_2 et B_2 de D_{2d} .

Si l'on désigne les différentes valeurs propres de la matrice $S_{(\nu_2 J)}$ par $S_{\nu_2 J \tau}$, l'énergie peut alors s'écrire

$$E_{\nu_2 J \tau} = hc(W_{\nu_2 J} + S_{\nu_2 J \tau}) \quad (12)$$

où τ permet de classer les différents niveaux d'énergie correspondant à des valeurs données de ν_2 et de J .

a) Dans le cas où $\nu_2 = 1$ ($\nu_1 = \nu_3 = \nu_4 = 0$), les éléments matriciels provenant de l'opérateur $h_{\text{diag}}^{\Delta}/hc$ défini par (6.a) s'écrivent

$$\begin{aligned} W_{1J} = & \langle \nu_2=1, J, \dots | h_{\text{diag}}^{\Delta}/hc | \nu_2=1, J, \dots \rangle \\ = & 1/2 \omega_1 + 2 \omega_2 + 3/2 \omega_3 + 3/2 \omega_4 + 1/4 x_{11} + 4 x_{22} \\ & + 9/4 x_{33} + 9/4 x_{44} + x_{12} + 3/4 x_{13} + 3/4 x_{14} + 3 x_{23} \\ & + 3 x_{24} + 9/4 x_{34} + g_{22} + B_2 J(J+1) - d_2 J^2 (J+1)^2 \end{aligned} \quad (13)$$

où les constantes B_2 et d_2 sont respectivement données par les relations :

$$B_2 = B_e + 1/2 y_1 + 2 y_2 + 3/2 y_3 + 3/2 y_4 + \delta \quad (14)$$

$$d_2 = d - b_1 - 4b_2 - 3b_3 - 3b_4 \quad (15)$$

La matrice $S_{(1J)}$ comporte :

pour $J = 0$ deux blocs A_1 et B_1 ,

pour $J = 1$ deux blocs A_2 et B_2 , et

pour $J \geq 2$ quatre blocs matriciels A_1 , B_1 , A_2 et B_2 de D_{2d} .

Ces sous-matrices sont écrites dans l'Appendice (E) de la référence [15] pour des valeurs de J allant de 0 jusqu'à 11.

(¹) Comme il n'existe dans le groupe T_d qu'une représentation irréductible de degré deux E , nous pouvons désigner

sans risque de confusion les composantes d'une base doublement dégénérée E par E_1 et E_2 .

En diagonalisant chaque bloc matriciel, on obtient les valeurs propres d'un type de symétrie bien déterminé dans le sous-groupe D_{2d} . Les types de symétrie correspondants dans le groupe T_d se déduisent des résultats discutés dans le paragraphe 4 et résumés dans le tableau V. On peut ainsi classer les différentes valeurs propres $S_{1J\tau}$ de $S_{(1J)}$ selon leur type de symétrie C dans T_d . De plus, pour distinguer les valeurs propres appartenant à un même type de symétrie C, on utilise un indice supplémentaire n . Dans ces conditions, on peut poser :

$$\tau = C^{(n)} \text{ ou } Cn \quad (16)$$

où $C = A_1, A_2, E, F_1$ ou F_2 indique le type de symétrie dans T_d .

Pratiquement, pour une valeur donnée de J , les valeurs propres $S_{1J\tau}$ appartenant à un même type de symétrie C et classées dans l'ordre des valeurs décroissantes seront caractérisées par :

$$\tau = C, C', \dots, C^{(n)} \text{ ou } C0, C1, \dots, Cn \quad (16.a)$$

Chaque niveau de vibration-rotation correspondant à $\nu_2 = 1$ s'écrit :

$$E_{1J\tau} = hc(W_{1J} + S_{1J\tau}) \quad (17)$$

b) Dans l'état de base, les éléments matriciels diagonaux de l'opérateur (6.a) s'écrivent :

$$\begin{aligned} W_{0J} &= \langle \nu_2 = 0, J, \dots | h_{\text{diag}}^{\Delta} / hc | \nu_2 = 0, J, \dots \rangle \\ &= 1/2 \omega_1 + \omega_2 + 3/2 \omega_3 + 3/2 \omega_4 + 1/4 x_{11} + x_{22} \\ &\quad + 9/4 x_{33} + 9/4 x_{44} + 1/2 x_{12} + 3/4 x_{13} + 3/4 x_{14} + 3/2 x_{23} \\ &\quad + 3/2 x_{24} + 9/4 x_{34} + B_0 J(J+1) - d_0 J^2(J+1)^2 \end{aligned} \quad (18)$$

où B_0 et d_0 sont respectivement donnés par :

$$B_0 = B_e + 1/2 y_1 + y_2 + 3/2 y_3 + 3/2 y_4 + \delta \quad (19)$$

$$d_0 = d - b_1 - 2b_2 - 3b_3 - 3b_4 \quad (20)$$

On montre que dans l'état de base, les éléments matriciels des deux premiers termes de l'opérateur S défini par (6.b) sont nuls. Il en résulte que la matrice $S_{(0J)}$ ne dépend que de la constante e_0 donnée par :

$$e_0 = e + c_1 + 2c_2 + 3c_3 + 3c_4 \quad (21)$$

6° Nombres d'ondes des raies rotationnelles de la bande ν_2

Compte tenu des relations (17) et (22), le nombre d'ondes d'une raie quelconque de la bande ν_2 s'écrit :

$$\nu_{0J\tau \rightarrow 1J'\tau'} = (E_{1J'\tau'} - E_{0J\tau}) / hc = \nu_{X(J)\text{diag.}} + S_{1J'\tau'} - S_{0J\tau} \quad (25)$$

avec :

$$\nu_{X(J)\text{diag.}} = W_{1J'} - W_{0J}. \quad (26)$$

$X = P, Q$ ou R selon qu'il s'agit d'une raie d'une branche P, Q ou R .

De plus, cette constante est en facteur dans tous les éléments matriciels de $S_{(0J)}$. Dans ces conditions, les vecteurs propres de $S_{(0J)}$ sont indépendants de e_0 et ses valeurs propres sont les mêmes, à une constante multiplicative e_0 près, pour n'importe quelle molécule tétraédrique XY_4 .

Comme dans le cas précédent, les valeurs propres de $S_{(0J)}$ sont classées d'après leur type de symétrie ; pour une valeur donnée de J , les différentes valeurs propres correspondant à un type de symétrie C sont rangées dans l'ordre décroissant de leurs valeurs, à la constante multiplicative e_0 près. On les note $S_{0J\tau}$, τ désignant $C, C', \dots, C^{(n)}$ ou $C0, C1, \dots, Cn$.

Chaque niveau de vibration-rotation correspondant à $\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = \nu_4 = 0$ peut s'écrire :

$$E_{0J\tau} = hc(W_{0J} + S_{0J\tau}). \quad (22)$$

Dans la référence [15] sont indiquées les valeurs de $S_{0J\tau}/e_0$ pour les valeurs de J allant de 0 jusqu'à 11.

Les fonctions qui diagonalisent la matrice h^{Δ} sont obtenues, en même temps que les valeurs propres $E_{\nu_2 J\tau}$, sous forme de combinaisons linéaires des fonctions (11) ; elles peuvent s'écrire :

$$\Psi_{0(\nu_2 J\tau\sigma M)} = \sum_{\Omega} a_{\tau\sigma\Omega}^{(\nu_2 JM)} \Psi_{0(\nu_2 J\Omega M)} \quad (23)$$

où les coefficients $a_{\tau\sigma\Omega}^{(\nu_2 JM)}$ désignent les composantes des vecteurs propres issues de la diagonalisation des matrices $S_{(\nu_2 J)}$.

Dans la relation (23), on a posé :

$$\Omega = [\nu_{21}\nu_{22}] | K | \varepsilon. \quad (24)$$

Les fonctions propres de h^{Δ} dépendent, outre des nombres quantiques principaux $\nu_2 J\tau$, des nombres quantiques secondaires σ et M ; σ sert à caractériser les diverses composantes d'une base dégénérée ($\sigma=1, 2$ ou $\sigma=x, y, z$ pour une base doublement ou triplement dégénérée respectivement).

Il est important de noter que les fonctions (23) ne sont fonctions propres de l'hamiltonien vrai (non transformé) du problème qu'à l'ordre zéro d'approximation.

$$\begin{aligned} \text{Pour } X = P & \text{ on a } J' = J - 1 \\ \text{Pour } X = Q & \text{ on a } J' = J \\ \text{Pour } X = R & \text{ on a } J' = J + 1 \end{aligned} \quad (27)$$

En substituant (13) et (18) dans (26), on obtient :

$$\begin{aligned} \nu_{P(J)\text{diag.}} &= \bar{\nu}_2 - (B_2 + B_0)J + [B_2 - B_0 - (d_2 - d_0)]J^2 \\ &\quad + 2(d_2 + d_0)J^3 - (d_2 - d_0)J^4 \end{aligned} \quad (26.a)$$

$$\begin{aligned} \nu_{Q(J)\text{diag.}} &= \bar{\nu}_2 + [B_2 - B_0 - (d_2 - d_0)]J(J+1) \\ &\quad + (d_2 - d_0)[J(J+1) - J^2(J+1)^2] \end{aligned} \quad (26.b)$$

$$\nu_R(J)_{\text{diag.}} = \bar{\nu}_2 + (B_2 + B_0)(J+1) + [B_2 - B_0 - (d_2 - d_0)](J+1)^2 - 2(d_2 + d_0)(J+1)^3 - (d_2 - d_0)(J+1)^4 \quad (26.c)$$

où :

$$\bar{\nu}_2 = \omega_2 + 3x_{22} + 1/2 x_{12} + 3/2 x_{23} + 3/2 x_{24} + g_{22}; \quad (28)$$

les constantes B_2 , B_0 , d_2 et d_0 sont respectivement données par les formules (14), (19), (15) et (20).

Les expressions (26.a), (26.b) et (26.c) tiennent compte des règles de sélection sur J indiquées dans (27). Pour analyser la structure fine de la bande ν_2 il est indispensable de les compléter par des règles de sélection sur τ . Ces règles de sélection sont établies dans la deuxième partie de cet article consacrée au calcul des intensités des raies rotationnelles dans la bande ν_2 .

DEUXIÈME PARTIE

INTENSITÉS DES RAIES ROTATIONNELLES DE LA BANDE ν_2

7° Expression générale de l'intensité d'une transition

Nous nous proposons de calculer les intensités des raies rotationnelles de la bande ν_2 en tenant compte de toute la dégénérescence des niveaux de vibration-rotation.

En toute généralité, l'intensité d'une raie d'absorption peut s'écrire :

$$I_{W \rightarrow W'} = \mathcal{L} \sum_{\Gamma, U, U'} \left| \int \Phi_{W'U'}^* \mu_{\Gamma} \Phi_{WU} dt \right|^2 \quad (29)$$

avec :

$$\mathcal{L} = \frac{8\pi^3 N \nu}{3hQ} [1 - \exp(-h\nu/kT)] \exp[-E_W/kT]. \quad (30)$$

Dans l'expression (29) :

Φ_{WU} et $\Phi_{W'U'}$ désignent deux états propres correspondant respectivement aux niveaux inférieur E_W et

supérieur $E_{W'}$ de la transition. Ils dépendent des nombres quantiques principaux W et des nombres quantiques secondaires, d'espace et de spin nucléaire, U ;

μ_{Γ} (avec $\Gamma = X, Y, Z$) sont les projections du moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$ de la molécule sur les axes fixes dans l'espace ;

dt représente l'élément de volume de l'espace de configuration où sont définies les fonctions d'onde.

Dans l'expression (30) :

N désigne le nombre total des molécules par unité de volume ;

ν est le nombre d'ondes défini par :

$$\nu = (E_{W'} - E_W)/hc,$$

Q représente la fonction de partition.

8° Expression des fonctions d'onde totales

Les fonctions d'onde totales Φ_{WU} qui interviennent dans l'expression (29) peuvent être écrites sous forme de combinaisons linéaires de produits ⁽¹⁾ de fonctions propres de vibration-rotation Ψ et de fonctions de spin nucléaire φ . Ces fonctions Φ_{WU} doivent rester invariantes dans le groupe T des rotations propres du groupe de recouvrement de la molécule.

a) **Fonctions d'onde de vibration-rotation.** — Les fonctions de vibration-rotation Ψ sont les fonctions propres de l'hamiltonien de vibration-rotation H [17]. Dans notre cas, nous pouvons noter ces fonctions :

$$\Psi_{v_2 J C n \sigma M}$$

tenant ainsi compte du fait qu'elles peuvent être

(1) La molécule se trouvant dans l'état électronique fondamental qui est totalement symétrique, nous n'introduisons pas la fonction électronique dans les fonctions d'onde totales. De plus, nous ne considérons pas ici l'interaction

des spins nucléaires avec le champ moléculaire, interaction donnant lieu à la structure hyperfine négligeable en absorption dans l'infrarouge.

exprimées à l'aide des mêmes nombres quantiques ⁽¹⁾ que les fonctions (11).

$\nu_2 J C n$ constituent l'ensemble des nombres quantiques principaux noté W ,

σ et M sont des nombres quantiques secondaires d'espace ;

Rappelons que :

$\nu_2 = 0$ pour le niveau vibrationnel fondamental,

$\nu_2 = 1$ pour le niveau supérieur de la transition ν_2 ,

$C = A_1, A_2, E, F_1$ ou F_2 ,

$n = 0, 1, 2, \dots$ permet de distinguer des niveaux correspondant à des valeurs données de $\nu_2 J$ et C .

b) Fonctions de spin nucléaire. — Soit $\hat{I}$ le spin nucléaire des quatre atomes identiques de la molécule XY_4 . Les fonctions de spin nucléaire ⁽²⁾ relatives aux noyaux identiques s'écrivent :

$$\varphi_{M_{\hat{I}}^{(2)} M_{\hat{I}}^{(3)} M_{\hat{I}}^{(4)} M_{\hat{I}}^{(5)}} = \varphi_{M_{\hat{I}}^{(2)} M_{\hat{I}}^{(3)} M_{\hat{I}}^{(4)} M_{\hat{I}}^{(5)}} \quad (31)$$

où $M_{\hat{I}}^{(i)}$ désigne pour le noyau Y_i la valeur de la projection de $\hat{I}$ sur un axe fixe dans l'espace.

On distingue $(2\hat{I} + 1)^4$ fonctions de la forme (31). Ainsi les molécules CH_4 et CT_4 admettent chacune 16 fonctions de spin nucléaire distinctes, CD_4 en admet 81. Ces fonctions forment la base d'une représentation en général réductible du groupe T . Ce groupe possède une représentation irréductible totalement symétrique a , une représentation irréductible e de degré 2 et une représentation irréductible f de degré 3.

On peut aisément déterminer, par la théorie des groupes, le nombre et la nature des représentations irréductibles en lesquelles se décompose la représentation engendrée par les $(2\hat{I} + 1)^4$ fonctions de spin nucléaire (31). On obtient ainsi pour une molécule XY_4 donnée :

g_a fonctions de spin nucléaires notées

$\varphi_{\chi a} (\chi = 1, 2, \dots, g_a)$ du type a ,

g_e couples de fonctions

$\varphi_{\chi e 1}, \varphi_{\chi e 2} (\chi = 1, 2, \dots, g_e)$ du type e ,

g_f « triades » de fonctions

$\varphi_{\chi f x}, \varphi_{\chi f y}, \varphi_{\chi f z} (\chi = 1, 2, \dots, g_f)$ du type f .

On montre que :

$g_a = 5, g_e = 1, g_f = 3$ pour les molécules CH_4 ou CT_4 et $g_a = 15, g_e = 6, g_f = 18$ pour la molécule CD_4 .

Pour une valeur donnée du spin nucléaire des atomes Y on a la relation suivante :

$$g_a + 2g_e + 3g_f = (2\hat{I} + 1)^4. \quad (32)$$

c) Fonctions d'onde totales. — Les fonctions d'onde totales Φ_{WU} construites à partir des fonctions de vibration-rotation $\Psi_{\nu_2 J C n \sigma M}$ et des fonctions de spin nucléaire que nous venons de définir doivent se transformer selon la représentation totalement symétrique a de T , alors que les représentations irréductibles selon lesquelles se transforment les fonctions de vibration-rotation sont celles de T_d .

Pour écrire explicitement les fonctions Φ_{WU} , il suffit de construire toutes les bases du type a du produit $T_d \cdot T$, produit d'une base de T_d et d'une base de T . On obtient les expressions suivantes :

1) $C = A_1$ ou A_2 ,

pour une valeur donnée de M , on a g_a fonctions invariantes notées :

$$\Phi_{\nu_2 J C n M \chi} = \Psi_{\nu_2 J C n M} \varphi_{\chi a} \quad (\chi = 1, 2, \dots, g_a) \quad (33.a)$$

2) $C = E$,

pour des valeurs données de M et de χ , on a deux formes invariantes indépendantes :

$$\Phi_{\nu_2 J C n M \chi 1} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{\nu_2 J C n 1 M} \varphi_{\chi e 1} + \Psi_{\nu_2 J C n 2 M} \varphi_{\chi e 2}] \quad (33.b)$$

$$\Phi_{\nu_2 J C n M \chi 2} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{\nu_2 J C n 1 M} \varphi_{\chi e 2} - \Psi_{\nu_2 J C n 2 M} \varphi_{\chi e 1}] \quad (33.b)$$

$(\chi = 1, 2, \dots, g_e)$

3) $C = F_1$ ou F_2 ,

pour une valeur donnée de M on a g formes invariantes

$$\Phi_{\nu_2 J C n M \chi} = \frac{1}{\sqrt{3}} [\Psi_{\nu_2 J C n x M} \varphi_{\chi f x} + \Psi_{\nu_2 J C n y M} \varphi_{\chi f y} + \Psi_{\nu_2 J C n z M} \varphi_{\chi f z}] \quad (\chi = 1, 2, \dots, g_f). \quad (33.d)$$

⁽¹⁾ L'hamiltonien H ayant les mêmes valeurs propres que l'hamiltonien deux fois transformé $H^\dagger$ développé par G. Amat et H. H. Nielsen [8, 9, 10, 11], nous pouvons utiliser pour caractériser les fonctions propres Ψ de H les mêmes nombres quantiques principaux que ceux qui permettent d'exprimer les valeurs propres de $H^\dagger$. Ainsi, dans le cas de la transition ν_2 qui nous intéresse ici, nous pouvons utiliser les nombres quantiques principaux $\nu_2 J C n$ qui interviennent dans les expressions des valeurs propres (17) et (22) pour caractériser les fonctions propres de H relatives aux états vibrationnels $\nu_2 = 1$ et $\nu_2 = 0$.

De même, les fonctions propres de H et de $H^\dagger$ peuvent

être exprimées à l'aide des mêmes nombres quantiques secondaires, σ et M . En effet : H et $H^\dagger$ sont tous deux diagonaux en M , les σ ($\sigma = 1, 2$ pour une base doublement dégénérée, $\sigma = x, y, z$ pour une base triplement dégénérée) sont choisis de telle façon que les fonctions propres qu'ils définissent obéissent à des règles d'orientation standard. Ces règles peuvent être appliquées aussi bien aux fonctions propres de H qu'à celles de $H^\dagger$.

⁽²⁾ La fonction totale de spin nucléaire s'obtient en multipliant (31) par la fonction de spin nucléaire relative au noyau central X . Cette dernière sera introduite dans la formule (39).

Désignons d'une manière générale les fonctions de spin nucléaire par :

$$\varphi_{\chi\gamma\theta} \quad (34)$$

où γ indique le type de symétrie a , e ou f et où θ sert à caractériser les diverses composantes d'une base dégénérée dans T ($\theta = 1, 2$ ou $\theta = x, y, z$ pour une base doublement ou triplement dégénérée respectivement). Avec la notation (34), on peut donner aux expressions (33.a), (33.b), (33.c), (33.d) la forme générale suivante :

$$\Phi_{v_2 J C n M \chi \lambda} = \Phi_{W U} = \sum_{\sigma \theta} r_{\sigma \theta}^{C \lambda} \Psi_{v_2 J C n \sigma M} \varphi_{\chi \gamma \theta} \quad (35)$$

où $W \equiv (v_2 J C n)$ représente l'ensemble des nombres quantiques principaux.

$U \equiv (M \chi \lambda)$ représente l'ensemble des nombres quantiques secondaires.

$\lambda = 1$ ou 2 n'est défini que pour $C = E$ ($\lambda = 1$ correspond à l'expression (33.b), $\lambda = 2$ correspond à l'expression (33.c)).

La relation (35) tient compte du fait qu'il existe entre C et γ la correspondance suivante :

C	$\underbrace{A_1 A_2}$	E	$\underbrace{F_1 F_2}$
γ	a	e	f

C'est pourquoi γ ne figure pas explicitement parmi les nombres quantiques principaux énumérés ci-dessus.

Les coefficients $r_{\sigma \theta}^{C \lambda}$ peuvent prendre d'après les formules (33.a) à (33.d) les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} &\text{pour } C = A_1, \quad r^{A_1} = 1, \\ &\text{pour } C = A_2, \quad r^{A_2} = 1 \\ &(\lambda, \sigma \text{ et } \theta \text{ ne sont pas définis si } C = A_1 \text{ ou } A_2) \\ &\text{pour } C = E \quad r_{11}^{E1} = r_{22}^{E1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda = 1) \\ &\quad r_{12}^{E2} = -r_{21}^{E2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda = 2) \\ &\text{pour } C = F_1 \quad r_{xx}^{F1} = r_{yy}^{F1} = r_{zz}^{F1} = \frac{1}{\sqrt{3}} \\ &\text{pour } C = F_2 \quad r_{xx}^{F2} = r_{yy}^{F2} = r_{zz}^{F2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \\ &(\lambda \text{ n'est pas défini si } C = F_1 \text{ ou } F_2). \end{aligned} \quad (36)$$

9° Règles de sélection et expression explicite des intensités

Notons qu'en l'absence de champ extérieur, les trois directions $\Gamma = X, Y, Z$ du repère fixe dans l'espace sont équivalentes. L'expression (29) des intensités peut s'écrire, dans ce cas :

$$I_{W \rightarrow W'} = 3\mathcal{L} \sum_{U, U'} \left| \int \Phi_{W' U' \mu_Z}^* \Phi_{W U} dt \right|^2. \quad (37)$$

En utilisant les fonctions d'onde totales définies par (35) et (36) et en tenant compte du fait que :

- l'opérateur μ_Z ne donne que des éléments matriciels diagonaux par rapport à M ,
- l'opérateur μ_Z ne dépend pas des variables de spin,
- les fonctions d'onde de spin sont orthonormées.

On peut écrire :

$$\begin{aligned} &\sum_{U' U} \left| \int \Phi_{W' U' \mu_Z}^* \Phi_{W U} dt \right|^2 \\ &= g_Y \sum_{\lambda' \lambda M} \left| \sum_{\sigma' \sigma \theta} r_{\sigma' \theta}^{C' \lambda'} r_{\sigma \theta}^{C \lambda} \int \Psi_{W' \sigma' M}^* \mu_Z \Psi_{W \sigma M} d\tau \right|^2 \end{aligned} \quad (38)$$

(1) Ce résultat découle de la définition des opérations de symétrie de deuxième espèce dans l'espace de vibration-rotation ; rappelons que dans ces opérations intervient $\hat{J}$ qui inverse simultanément le sens des trièdres fixe et mobile (voir référence [16]).

où

$$g_Y = g_a, g_e \text{ ou } g_f,$$

g_a, g_e et g_f étant les facteurs qui interviennent dans la relation (32).

En toute rigueur, l'expression (38) n'est correcte que si le spin nucléaire $\hat{i}$ de l'atome central X est nul. Lorsque $\hat{i} \neq 0$, l'expression (38) s'écrit :

$$\begin{aligned} &\sum_{U' U} \left| \int \Phi_{W' U' \mu_Z}^* \Phi_{W U} dt \right|^2 \\ &= (2\hat{i} + 1) g_Y \sum_{\lambda' \lambda M} \left| \sum_{\sigma' \sigma \theta} r_{\sigma' \theta}^{C' \lambda'} r_{\sigma \theta}^{C \lambda} \int \Psi_{W' \sigma' M}^* \mu_Z \Psi_{W \sigma M} d\tau \right|^2. \end{aligned} \quad (39)$$

Bien que nous ne connaissions pas la forme explicite des fonctions $\Psi_{W \sigma M}$ — fonctions propres de l'hamiltonien H non transformé — des considérations de symétrie vont nous permettre dans une première étape d'obtenir des règles de sélection pour les transitions $W \rightarrow W'$ et de simplifier ainsi l'équation (39). En effet, l'opérateur μ_Z se transforme (1) selon la représentation A_2 de T_d ; on en déduit pour les moments de transition

En conséquence, les composantes d'un vecteur polaire rapportées aux axes fixes changent de signe lorsqu'on effectue une opération de seconde espèce. Dans le cas de T_d , elles appartiennent au type A_2 .

de (39) les règles de sélection suivantes sur le nombre quantique C :

$$\begin{aligned} A_1 &\leftrightarrow A_2 \\ E &\leftrightarrow E \\ F_1 &\leftrightarrow F_2 \end{aligned} \quad (40.a)$$

Ces règles peuvent être complétées par les règles suivantes sur σ :

pour les transitions $E \leftrightarrow E$:

$$1 \leftrightarrow 2$$

et pour les transitions $F_1 \leftrightarrow F_2$:

$$\begin{aligned} x &\leftrightarrow x \\ y &\leftrightarrow y \\ z &\leftrightarrow z \end{aligned} \quad (40.b)$$

n et n' peuvent être quelconques.

Par ailleurs, on vérifie aisément qu'il existe entre les éléments matriciels non nuls de μ_Z faisant intervenir des fonctions du type E, F_1 ou F_2 les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \int \Psi_{v'_2 J' E n' 2 M}^* \mu_Z \Psi_{v_2 J E n 1 M} d\tau \\ = - \int \Psi_{v'_2 J' E n' 1 M}^* \mu_Z \Psi_{v_2 J E n 2 M} d\tau \end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \int \Psi_{v'_2 J' F_1 n' x M}^* \mu_Z \Psi_{v_2 J F_2 n x M} d\tau \\ = \int \Psi_{v'_2 J' F_1 n' y M}^* \mu_Z \Psi_{v_2 J F_2 n y M} d\tau \\ = \int \Psi_{v'_2 J' F_1 n' z M}^* \mu_Z \Psi_{v_2 J F_2 n z M} d\tau \end{aligned} \quad (42)$$

10° Fonctions d'onde approchées et moment dipolaire électrique transformé

Pour calculer effectivement les moments de transition figurant dans les relations (44), il est commode de soumettre l'opérateur μ_Z aux mêmes transformations de contact [8, 9, 10, 11] que celles qui ont été effectuées sur l'hamiltonien H , à savoir :

$$\mu'_Z = T \mu_Z T^{-1} \quad (45.a)$$

$$\mu_Z^\dagger = \mathcal{T} \mu'_Z \mathcal{T}^{-1} = \mathcal{T} T \mu_Z T^{-1} \mathcal{T}^{-1} \quad (45.b)$$

où

$$T = e^{i\lambda S} = 1 + i\lambda S - \frac{\lambda^2}{2} S^2 - \dots$$

$$\mathcal{T} = e^{i\lambda \mathcal{J}} = 1 + i\lambda \mathcal{J} - \dots$$

En tenant compte, d'une part du caractère unitaire de la transformation $\mathcal{T}T$ et d'autre part, de la relation (45.b), on peut écrire :

$$\begin{aligned} \int \Psi_1^* \mu_Z \Psi_2 d\tau &= \int \Psi_1^* (\mathcal{T}T)^{-1} \mathcal{T} T \mu_Z T^{-1} \mathcal{T}^{-1} \mathcal{T} T \Psi_2 d\tau \\ &= \int \Psi_1^* \mu_Z^\dagger \Psi_2^\dagger d\tau \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \int \Psi_{v'_2 J' F_2 n' x M}^* \mu_Z \Psi_{v_2 J F_1 n x M} d\tau \\ = \int \Psi_{v'_2 J' F_2 n' y M}^* \mu_Z \Psi_{v_2 J F_1 n y M} d\tau \\ = \int \Psi_{v'_2 J' F_2 n' z M}^* \mu_Z \Psi_{v_2 J F_1 n z M} d\tau. \end{aligned} \quad (43)$$

Compte tenu de l'expression (39), des règles de sélection (40) et des relations (41), (42) et (43), l'expression (37) des intensités devient : pour

$$\begin{aligned} (W \rightarrow W') &= (\nu_2 J A_1 n \rightarrow \nu'_2 J' A_2 n') \text{ ou } (\nu_2 J A_2 n \rightarrow \nu'_2 J' A_1 n') \\ I_{W \rightarrow W'} &= 3\mathcal{L}(2i+1)g_a \sum_M \left| \int \Psi_{W'M}^* \mu_Z \Psi_{WM} d\tau \right|^2 \end{aligned} \quad (44.a)$$

pour

$$\begin{aligned} (W \rightarrow W') &= (\nu_2 J E n \rightarrow \nu'_2 J' E n') \\ I_{W \rightarrow W'} &= 6\mathcal{L}(2i+1)g_e \sum_M \left| \int \Psi_{W'2M}^* \mu_Z \Psi_{W1M} d\tau \right|^2 \end{aligned} \quad (44.b)$$

pour

$$\begin{aligned} (W \rightarrow W') &= (\nu_2 J F_1 n \rightarrow \nu'_2 J' F_2 n') \text{ ou } (\nu_2 J F_2 n \rightarrow \nu'_2 J' F_1 n') \\ I_{W \rightarrow W'} &= 3\mathcal{L}(\widehat{2i}+1)g_f \sum_M \left| \int \Psi_{W'zM}^* \mu_Z \Psi_{WzM} d\tau \right|^2. \end{aligned} \quad (44.c)$$

où

$$\Psi^\dagger = \mathcal{T} T \Psi \quad (47)$$

est une fonction propre de l'hamiltonien $H^\dagger$ deux fois transformé [18].

La relation (46) montre que le calcul des éléments matriciels de μ_Z à l'aide des fonctions d'onde inconnues Ψ peut être remplacé par celui des éléments matriciels de l'opérateur $\mu_Z^\dagger$ à l'aide des fonctions propres $\Psi^\dagger$ de $H^\dagger$.

Pour calculer $\mu_Z^\dagger$, nous avons utilisé d'une part les expressions de T et de $\mathcal{T}$ calculées par G. Amat et H. H. Nielsen et d'autre part, nous avons relié μ_Z aux coordonnées normales par l'intermédiaire de la formule

$$\mu_Z = \sum_\gamma \cos(z, \gamma) \mu_\gamma$$

dans laquelle les composantes μ_γ ($\gamma = x, y, z$) du moment dipolaire électrique sur les axes liés à la molécule peuvent être développées en série par rapport aux

coordonnées normales. Pour les molécules XY₄, le développement de μ_Y limité aux termes du premier ordre s'écrit :

$$\mu_Y = {}_{(1)}d_3 q_{3Y} + {}_{(1)}d_4 q_{4Y}$$

${}_{(1)}d_3$ et ${}_{(1)}d_4$ étant des constantes.

Notons que les éléments matriciels de $\mu_Z^\dagger$ qui interviennent dans le calcul des intensités de la bande ν_2 de XY₄ sont de la forme :

$$\langle \nu_2 \dots | \mu_Z^\dagger | \nu_2 \pm 1 \dots \rangle$$

par rapport au nombre quantique ν_2 .

Lorsqu'on explicite l'opérateur $\mu_Z^\dagger$, il apparaît que le seul terme qui admette de tels éléments matriciels est le suivant :

$$\mu_Z^\dagger = D \sum_{Y=x,y,z} (\sin \varepsilon_Y p_{21} - \cos \varepsilon_Y p_{22}) [P_Y \cos(z, Y) + \cos(z, Y) P_Y] \quad (48)$$

où

$$\varepsilon_x = \frac{2\pi}{3}, \quad \varepsilon_y = \frac{4\pi}{3}, \quad \varepsilon_z = 2\pi$$

D est une constante donnée par la relation suivante :

$$D = (I^{(e)} \hbar)^{-1} [- {}_{(1)}d_3 (\lambda_2 \lambda_3)^{1/4} (\lambda_2 - \lambda_3)^{-1} \cos \beta + {}_{(1)}d_4 (\lambda_2 \lambda_4)^{1/4} (\lambda_2 - \lambda_4)^{-1} \sin \beta] \quad (49)$$

Par ailleurs, dans le calcul des intensités des raies rotationnelles de la bande ν_2 qui nous intéresse ici, les fonctions propres $\Psi^\dagger$ de la formule (47) peuvent être confondues avec les fonctions (23) calculées dans la première partie de ce travail et que nous rappelons ci-dessous :

$$\Psi_{0(\nu_2 J C n \sigma M)} = \sum_{\Omega} a_{C n \sigma \Omega}^{(\nu_2 J M)} \Psi_{0(\nu_2 J \Omega M)} \quad (23)$$

où

$$\Omega = [\nu_{21} \nu_{22}] | K |^e.$$

En résumé, nous pouvons calculer les intensités des raies rotationnelles de la bande ν_2 en utilisant les formules (44.a), (44.b), (44.c) dans lesquelles l'opérateur h_Z est finalement remplacé par l'opérateur $\mu_Z^\dagger$ défini par la formule (48) et les fonctions $\Psi_{W \sigma M}$ par les fonctions (23). Autrement dit, nous remplaçons les moments de transition qui figurent dans les formules (44.a), (44.b) et (44.c) par les éléments matriciels de la forme

$$\int \Psi_{0(\nu_2' J' C' n' \sigma' M)}^* \mu_Z^\dagger \Psi_{0(\nu_2 J C n \sigma M)} d\tau \quad (50)$$

$$\sum_{\Omega' \Omega} a_{C' n' \sigma' \Omega'}^{(\nu_2' J' M)} a_{C n \sigma \Omega}^{(\nu_2 J M)} \int \Psi_{0(\nu_2' J' \Omega' M)}^* \mu_Z^\dagger \Psi_{0(\nu_2 J \Omega M)} d\tau.$$

TABLEAU VI

Expression des éléments matriciels $m_{\Omega' \Omega}^{(\nu_2' J' \nu_2 J)}$ non nuls ($\Omega = [\nu_{21} \nu_{22}] | K |^e$)

$[\nu_{21}' \nu_{22}'] K' ^{e'}$	$[\nu_{21} \nu_{22}] K ^e$	$J' = J - 1$	$J' = J$	$J' = J + 1$
$[10] (K - 2)^\pm$	$[00] K^\pm (K \geq 3)$	0	$[(J - K + 1) (J - K + 2) (J + K - 1) (J + K)]^{1/2}$	0
» $(K - 2)^\mp$	» $K^\pm (K \geq 3)$	$\mp i [(J - K + 1) (J + K - 2) (J + K - 1) (J + K)]^{1/2}$	0	$\pm i [(J + K) (J - K + 3) (J - K + 2) (J - K + 1)]^{1/2}$
» $(K + 2)^\pm$	» $K^\pm (K \geq 1)$	0	$[(J + K + 1) (J + K + 2) (J - K - 1) (J - K)]^{1/2}$	0
» $(K + 2)^\mp$	» $K^\pm (K \geq 1)$	$\pm i [(J + K + 1) (J - K - 2) (J - K - 1) (J - K)]^{1/2}$	0	$\mp i [(J - K) (J + K + 3) (J + K + 2) (J + K + 1)]^{1/2}$
» 0^+	» 2^+	0	$[2(J - 1) (J + 2) (J + 1) J]^{1/2}$	0
» 2^+	» 0^+	0	$[2(J - 1) (J + 2) (J + 1) J]^{1/2}$	0
» 0^+	» 2^-	$i [2(J - 1) (J + 2) (J + 1) J]^{1/2}$	0	$- i [2(J - 1) (J + 2) (J + 1) J]^{1/2}$
» 2^-	» 0^+	$i [2(J + 1) (J - 2) (J - 1) J]^{1/2}$	0	$- i [2J (J + 1) (J + 2) (J + 3)]^{1/2}$
$[01] K^+$	$[00] K^+ (K \geq 0)$	0	$\frac{-2}{\sqrt{3}} [3K^2 - J (J + 1)]$	0
» K^-	» $K^- (K \geq 1)$			
» $K^\mp$	» $K^\pm (K \geq 1)$	$\mp i 2\sqrt{3K} [J^2 - K^2]^{1/2}$	0	$\mp i 2\sqrt{3K} [(J - K + 1) (J + K + 1)]^{1/2}$

On montre dans la référence [15] que les éléments matriciels qui interviennent dans le second membre de (50) peuvent se mettre sous la forme :

$$\int \Psi_{0(v_2' J' \Omega' M)}^* \mu_Z \Psi_{0(v_2 J \Omega M)} d\tau = \frac{i D \hbar^2}{\sqrt{2}} f(J' J M) m_{\Omega' \Omega}^{(v_2' J' v_2 J)}$$

où :

— le facteur $f(J' J M)$ est une fonction qui ne dépend que de J' , J et M et dont l'expression est la suivante :

pour $J' = J - 1$ (branche P),

$$f(J' J M) = \frac{\sqrt{2}}{2J} [(J - M)(J + M)]^{\frac{1}{2}} [(2J - 1)(2J + 1)]^{-\frac{1}{2}}$$

pour $J' = J$ (branche Q),

$$f(J' J M) = \frac{\sqrt{3} M}{2J(J + 1)}$$

pour $J' = J + 1$ (branche R),

$$f(J' J M) = \frac{\sqrt{3}}{2(J + 1)} \times [(J - M + 1)(J + M + 1)]^{\frac{1}{2}} [(2J + 1)(2J + 3)]^{-\frac{1}{2}}$$

— l'expression des nouveaux éléments matriciels $m_{\Omega' \Omega}^{(v_2' J' v_2 J)}$ indiquée dans le tableau VI ne dépend plus que des nombres quantiques Ω' et Ω pour des valeurs données de v_2 , J' , v_2 et J .

11° Formules de l'intensité des raies rotationnelles de la bande v_2

En définitive, l'intensité des raies rotationnelles s'écrit :

$$I_{(v_2=0)JCn \rightarrow (v_2=1)J'C'n'} \simeq 3\mathcal{B}'(2J+1)[1 + (v_{x(J)\text{diag.}} - \bar{v}_2)/\bar{v}_2] \exp \{ -hc[B_0J(J+1) - d_0J^2(J+1)^2]/kT \} \cdot \left\{ \sum_M [f(J' J M)]^2 \right\} g \left| \sum_{\Omega' \Omega} a_{C'n'\sigma'\Omega'}^{(v_2' J' M)} m_{\Omega' \Omega}^{(v_2' J' v_2 J)} a_{Cn\sigma\Omega}^{(v_2 J M)} \right|^2. \quad (51)$$

Dans cette formule :

— le facteur $\mathcal{B}' = \frac{8\pi^2 N}{3hQ} \exp(-E_0/kT) \bar{v}_2 \frac{D^2 \hbar^4}{2}$; E_0 est une constante pour toutes les transitions rotationnelles de v_2 , $\mathcal{B}'$ peut être pris comme unité pour une étude relative de l'intensité dans cette bande,

— l'expression de $v_{x(J)\text{diag.}}$ est donnée par (26.a),

(26.b) ou (26.c) selon qu'il s'agit de la branche P, Q ou R,

— le centre de bande $\bar{v}_2$, les constantes d'inertie B_0 et de distorsion centrifuge d_0 relatives à l'état fondamental sont respectivement définis par (28), (19) et (20),

— pour les transitions du type $C = A_1$, $C' = A_2$ ou $C = A_2$, $C' = A_1$, on a $g = g_a$,

— pour les transitions du type $C = C' = E$ on a $\sigma = 1$ et $\sigma' = 2$ ou $\sigma = 2$ et $\sigma' = 1$ et $g = 2g_e$,

— pour les transitions du type $C = F_1$, $C' = F_2$ ou $C = F_2$, $C' = F_1$, on a $\sigma = \sigma' = z$ et $g = g_f$,

— les facteurs $a_{C'n'\sigma'\Omega'}^{(1J'M)}$ et $a_{Cn\sigma\Omega}^{(0JM)}$ sont respectivement les composantes des vecteurs propres des matrices $S_{(1J')}$ et $S_{(0J)}$ (voir première partie, paragraphe 5).

CONCLUSION

Après avoir rappelé certaines propriétés de symétrie des molécules XY_4 tétraédriques, nous avons proposé pour l'interprétation de la bande doublement dégénérée v_2 de ces molécules une méthode fondée essentiellement sur la correspondance entre le groupe T_d' et son sous-groupe D_{2d} .

Dans la première partie de notre article, nous avons

— développé l'hamiltonien de vibration-rotation jusqu'au troisième ordre d'approximation,

— calculé des fonctions d'onde de vibration-rotation adaptées à la symétrie D_{2d} ,

— indiqué, en utilisant la correspondance entre les représentations irréductibles de D_{2d} et du groupe réel T_d de la molécule, un moyen commode de calculer tous les niveaux d'énergie en employant seulement les sous-matrices correspondant aux représentations unidimensionnelles de D_{2d} .

Dans la seconde partie, nous avons

— écrit en détail l'expression de l'intensité des raies des structures fines de la bande v_2 ,

— établi les règles de sélection des transitions rotationnelles dans cette bande.

En définitive, l'interprétation de la bande v_2 fait intervenir neuf constantes à savoir $\bar{v}_2$, B_2 , B_0 , d_2 , d_0 , z_2 , f_2 , e_2 et e_0 . Cependant la valeur de la dernière constante, e_0 , ne peut être déterminée que par l'analyse des raies « interdites » des bandes fondamentales triplement dégénérées observables en absorption ou par l'étude des structures fines de ces mêmes bandes enregistrées en diffusion Raman.

De l'examen des raies rotationnelles de la bande v_2 , on peut alors déduire un ensemble de valeurs pour les différents niveaux d'énergie observés. Ici de nombreux

recoupements sont possibles car un même niveau est souvent déterminé par plusieurs raies d'absorption. Théoriquement, nous avons donc à ajuster huit constantes précitées pour obtenir le meilleur accord avec l'expérience. Pour cela, nous pouvons utiliser une méthode itérative programmée par Z. Cihla et A. Chedin [19]. Cette méthode consiste à déterminer ou à ajuster des constantes inconnues ou mal connues, qui interviennent linéairement dans les éléments matriciels, de telle façon que chaque valeur propre calculée se

rapproche le plus possible de son observation correspondante.

L'ensemble de ce travail a été effectué sous la direction de M. G. Amat, Professeur à la Sorbonne ; c'est grâce à son enseignement et à ses idées, dont j'ai bénéficié largement, que cet article a pu être mis au point ; je lui demande de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Je remercie également Mme G. Tarrago, Chargée de Recherches, qui m'a guidé dans la rédaction de ce travail.

RÉFÉRENCES

- [1] J. HERRANZ et G. THYAGARAJAN. — *J. Mol. Spectr.*, 1966, **19**, 247.
- [2] J. HERRANZ, J. MORCILLO et A. GOMEZ. — *J. Mol. Spectr.*, 1966, **19**, 266.
- [3] K. T. HECHT. — *J. Mol. Spectr.*, 1960, **5**, 355.
- [4] J. MORET-BAILLY. — Thèse, *Cah. Phys.*, 1961, **15**, 237.
- [5] J. MORET-BAILLY, L. GAUTIER et J. MONTAGUTELLI. — *J. Mol. Spectr.*, 1965, **15**, 355.
- [6] J. MORET-BAILLY. — *Cah. Phys.*, 1965, **19**, 253.
- [7] J. MORET-BAILLY. — *J. Mol. Spectr.*, 1965, **15**, 344.
- [8] G. AMAT, M. GOLDSMITH et H. H. NIELSEN. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 1178.
- [9] G. AMAT, M. GOLDSMITH et H. H. NIELSEN. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 838.
- [10] G. AMAT et H. H. NIELSEN. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 845.
- [11] G. AMAT et H. H. NIELSEN. — *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 665.
- [12] J. MORET-BAILLY. — *Cah. Phys.*, 1959, **13**, 476.
- [13] L. HENRY. — Thèse, *Ann. Phys.*, 1966, **1**, 57.
- [14] J. HERRANZ. — *J. Mol. Spectr.*, 1961, **6**, 343.
- [15] M. DANG-NHU. — Thèse, Numéro d'enregistrement au C. N. R. S. : A. O. 2360 (1968).
- [16] G. TARRAGO. — Thèse, *Cah. Phys.*, 1965, **19**, 149.
- [17] B. T. DARLING et D. M. DENNISON. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 128.
- [18] H. M. HANSON et H. H. NIELSEN. — *J. Mol. Spectr.*, 1960, **4**, 468.
- [19] A. CHEDIN et Z. CHILA. — *Cah. Phys.*, 1967, **21**, 129.

